

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-227863

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

B29C 39/02
B29C 39/24
C08J 5/00
// B29K 86:00
C08L 45:00

(21)Application number : 06-041791

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1994

(72)Inventor : TANIMOTO HIROTOSHI
YAMAMOTO MAKOTO
YAGISHITA SHIGERU

(54) FIRE RETARDANT NORBORNANE RESIN PRODUCT, MANUFACTURE THEREOF AND COMBINATION OF REACTIVE RAW LIQUID USED FOR MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To control the heat generator and carbonization and deterioration of resin at the time of polymerization and secure sufficient fire retardancy by establishing a principle of adding a halogen-containing fire retardant agent and a halogen active species collecting agent in a molded product formed by bulk polymerizing norbornane monomers in a mold.

CONSTITUTION: In a molded product formed by bulk polymerizing norbornane monomers in a mold, a halogen containing fire retardant and a halogen active species collecting agent are added. At that time, a halogen excluding retardant can be added therein. On the other hand, in a method of manufacturing the molded product, bulk polymerization is carried out in the state of melting or dispersing the halogen containing fire retardant and the halogen active species curing agent in the norbornane monomers. Also the halogen including fire retardant can be bulk polymerized. The reactive liquid used for the bulk polymerization is composed of a reactive raw liquid containing metathesis catalyst and the halogen active species collecting agent and raw liquid containing norbornane monomers, an activating agent and the halogen-containing fire retardant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-227863

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51)IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 39/02		2126-4F		
39/24		2126-4F		
C 0 8 J 5/00	C E R	7310-4F		
// B 2 9 K 86:00				
C 0 8 L 45:00				

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平6-41791	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成6年(1994)2月17日	(72)発明者	谷本 博利 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72)発明者	山本 誠 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72)発明者	八木下 茂 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54)【発明の名称】 難燃性ノルボルネン系樹脂成形品、その製造方法、及びその製造に用いる反応原液の組み合わせ

(57)【要約】

【構成】 例えば、ノルボルネン系モノマー、活性剤、ハロゲン含有難燃剤（例えば、デカブロモジフェニルエーテル）を含有する反応原液と、ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒、及びハロゲン活性種捕捉剤（例えば、水酸化アルミニウム）を含有する反応原液を混合し、金型内で塊状重合させることにより、ハロゲン含有難燃剤とハロゲン活性種捕捉剤を含有する難燃性のノルボルネン系樹脂成形品を得る。

【効果】 本発明の反応原液の組み合わせを用いた本発明のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法によれば、塊状重合する際の発熱が抑制され、その結果得られる本発明のノルボルネン系樹脂成形品は、炭化や樹脂の劣化がなく、また、UL94による評価でHB以上の難燃性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ノルボルネン系モノマーを金型内で塊状重合させた成形品において、ハロゲン含有難燃剤およびハロゲン活性種捕捉剤が添加されていることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品。

【請求項 2】 ハロゲン不含難燃剤を含有していることを特徴とする請求項 1 記載のノルボルネン系樹脂成形品。

【請求項 3】 ノルボルネン系モノマーを金型内で塊状重合させる成形品の製造方法において、ノルボルネン系モノマー中にハロゲン含有難燃剤およびハロゲン活性種捕捉剤が溶解、または分散した状態で塊状重合させることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品の製造方法。

【請求項 4】 ノルボルネン系モノマー中にハロゲン不含難燃剤が溶解、または分散した状態で塊状重合させることを特徴とする請求項 3 記載のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法。

【請求項 5】 ノルボルネン系モノマーを金型内で塊状重合させるのに用いられる反応原液の組み合わせにおいて、ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒、及びハロゲン活性種捕捉剤を含有する反応原液と、ノルボルネン系モノマー、活性剤、ハロゲン含有難燃剤を含有する反応原液とから成ることを特徴とする反応原液の組み合わせ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難燃性を付与したノルボルネン系樹脂成形品、その製造方法、及びその製造に用いる反応原液に関し、さらに詳しくは、ハロゲン含有難燃剤、ハロゲン活性種捕捉剤が添加されることにより高い難燃性を付与されたノルボルネン系樹脂成形品、その製造方法、及び成形品製造用反応原液の組み合わせに関する。

【0002】

【従来の技術】モノマーを金型内で塊状重合させる成形品の製造方法は、反応射出成形（以下、RIMという）法として、公知である。RIM法によれば、大型で複雑な形状の成形品を成形することが可能である。RIM法による樹脂成形品が難燃性が不十分な場合は、難燃剤を単独または組み合わせて用いることが知られていた。

【0003】RIM法によるノルボルネン系樹脂成形品においても、難燃性が不十分な場合がある。そのような場合、ハロゲン含有難燃剤を配合した反応原液を用いて成形することが提案されている（特開昭 63-205307 号公報、特開昭 64-9217 号公報、特開平 2-147623 号公報、特開平 2-269733 号公報、特開平 2-272015 号公報、特開平 5-178970 号公報など）。ハロゲン含有難燃剤は他の難燃剤と比較すると、成形品に付与される難燃性に優れており、十分に難燃性のある成形品を製造することができ、一般的

に反応原液に容易に溶けるので作業性に優れ、さらに低コストであるという利点を有している。

【0004】しかし、ハロゲン含有難燃剤を含有するノルボルネン系モノマーを重合すると、しばしば、発熱が大きくなり、金型を冷却しても、熱が成形品へ蓄熱されやすいという問題が確認された。特に肉厚成形品などを製造する場合にこの傾向が著しく、結果として、十分な量のハロゲン含有難燃剤は添加するのは困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、十分に強靱で、難燃性も十分に有する RIM 製品の開発を目指して鋭意努力の結果、ハロゲン含有難燃剤とともにハロゲン活性種捕捉剤を添加した反応原液を用いることにより、重合時の発熱を抑制することで樹脂の炭化、劣化を抑制し、十分な難燃性も有する成形品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、ノルボルネン系モノマーを金型内で塊状重合させた成形品においてハロゲン含有難燃剤およびハロゲン活性種捕捉剤が添加されていることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品、ノルボルネン系モノマーを金型内で塊状重合させる成形品の製造方法においてノルボルネン系モノマー中にハロゲン含有難燃剤およびハロゲン活性種捕捉剤が溶解、または分散した状態で塊状重合させることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、ノルボルネン系モノマーを金型内で塊状重合させるのに用いられる反応原液の組み合わせにおいて、ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒、及びハロゲン活性種捕捉剤を含有する反応原液と、ノルボルネン系モノマー、活性剤、ハロゲン含有難燃剤を含有する反応原液とから成ることを特徴とする反応原液の組み合わせが提供される。

【0007】（ノルボルネン系モノマー）本発明に用いられるノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環を有するものであればいずれでもよいが、耐熱性に優れた成形品が得られることから、三環体以上の多環ノルボルネン系モノマーを用いることが好ましい。

【0008】ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの二環体；ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエンなどの三環体；テトラシクロドデセンなどの四環体；トリシクロペンタジエンなどの五環体；テトラシクロペンタジエンなどの七環体；これらのメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル、ビニルなどのアルケニル、エチリデンなどのアルキリデン、フェニル、トリル、ナフチルなどのアリールなどの置換体；さらにこれらのエステル基、エーテル基、シアノ基、ハロゲン原子などの極性基を有する置換体などが例示される。これらのモノマーは、1 種以上を組合わせて用いてもよい。入手が容易であり、反応性に優れ、得られる樹脂成

形品の耐熱性に優れる点から、三環体、四環体、あるいは五環体のモノマーが好ましい。

【0009】これらのモノマーの中でも、ハロゲン原子を極性基として有する置換体、例えば、塩素化テトラシクロドデセン、臭化ジシクロペンタジエンなどを用いると、難燃性に優れたRIM法による成形品を得られるという点で好ましい。しかし、使用量が多すぎると重合する際の発熱が大きくなり、金型を冷却しても、熱が成形品へ蓄熱されやすく、肉厚成形品などが過熱により炭化され、脆くなりやすいという問題を生じる。そのため、これらのハロゲン化モノマーを用いる場合、モノマー全量の40重量%以下使用することが好ましく、25重量%以下使用することがより好ましい。

【0010】また、生成する開環重合体は熱硬化型とすることが好ましく、そのためには、用いるモノマーの10重量%以上、好ましくは30重量%以上の架橋性モノマーを使用すればよい。

【0011】架橋性モノマーは、反応性の二重結合を2個以上有する多環ノルボルネン系モノマーであり、その具体例としてジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエンなどが例示される。

【0012】なお、本発明の目的を損なわない範囲で、ノルボルネン系モノマーと開環重合し得るシクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロオクテン、シクロドデセンなどの単環シクロオレフィンなどを、モノマーとして用いてもよい。

【0013】(メタセシス触媒) 本発明に用いるメタセシス触媒は、RIM法でノルボルネン系モノマーを開環重合できるものであれば特に限定されず、公知のものでよい。例えば、タングステン、モリブデン、タンタルなどのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、有機アンモニウム塩などが挙げられる。

【0014】メタセシス触媒の使用量は、使用するモノマー1モルに対し、通常、0.01ミリモル以上、好ましくは0.1ミリモル以上、50ミリモル以下、好ましくは20ミリモル以下である。メタセシス触媒の使用量が少なすぎると重合活性が低すぎて反応に時間がかかるため生産効率が悪く、使用量が多すぎると反応が激しすぎるため金型内に十分に充填される前に硬化したり、触媒が析出しやすくなり反応原液を均質に保存することなどが困難になる。メタセシス触媒は、通常、モノマーに溶解して用いるが、RIM法による成形品の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁または溶解させた上で、モノマーと混合することにより、析出しにくくしたり、溶解性を高めて用いてもよい。

【0015】(活性剤) 本発明に用いる活性剤は、メタセシス共触媒とも言われるものであり、RIM法でノルボルネン系モノマーを開環重合できるメタセシス触媒を活性化できるものであれば特に限定されず、公知のものでよい。例えば、アルキルアルミニウム、アルキルアル

ミニウムハライド、アルコキシアルキルアルミニウムハライド、アリーロキシアルキルアルミニウムハライド、有機スズ化合物などが挙げられる。

【0016】活性剤の使用量は、特に限定されないが、通常、使用するメタセシス触媒1モルに対して、1~10モル用いられる。活性剤の使用量が少なすぎると重合活性が低すぎて反応に時間がかかるため生産効率が悪く、使用量が多すぎると反応が激しすぎるため金型内に十分に充填される前に硬化することがある。活性剤も、モノマーに溶解して用いるが、RIM法による成形品の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁または溶解させた上で、モノマーと混合することにより、析出しにくくしたり、溶解性を高めて用いてもよい。

【0017】(ハロゲン含有難燃剤) 本発明に用いるハロゲン含有難燃剤は、特に限定されないが、成形品の腐食が防止できる点で、ハロゲン含有有機難燃剤が好ましい。ハロゲン含有有機化合物としては、四塩化炭素、クロロホルム、1,1,2,2-テトラブロモエタン、1,1,2,3,4-テトラブロモエタン、1,2,3-トリブロモプロパン、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルオキシド、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、テトラブロモビスフェノールS、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、ペンタブロモトルエン、ペンタブロモジフェニルオキシド、ヘキサブロモジフェニルエーテル、オクタブロモフェノールエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルオキシド、デカブロモジフェニルエーテルなどの低分子ハロゲン含有有機化合物； 平均分子量約350~550でハロゲン含有量が40~70重量%のノルマルパラフィン系、平均分子量約500~1100でハロゲン含有量が40~70重量%のパラフィンワックス系などのハロゲン化パラフィン； ハロゲン化エラストマー； 塩素化ポリスチレン、ヨウ化ポリスチレンなどのハロゲン化ポリスチレン； ハロゲン含有量が50重量%以上の高塩素化ポリエチレン、高塩素化ポリプロピレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィン； 塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ポリ塩化ビニル； などの高分子量のものが例示される。

【0018】これらの中でも、ノルボルネン系モノマーに対する可溶性に優れ、分離や沈降が生じにくい、ハロゲン化パラフィン、デカブロモジフェニルエーテルが好ましく、さらに入手が容易であり、また、難燃性付与の効果が大きい点で、塩素化パラフィン、デカブロモジフェニルエーテルが好ましい。

【0019】ハロゲン含有難燃剤の使用量は、難燃化の程度、反応原液への溶解性・分散性、反応原液の粘度変化を考慮して決定されるが、通常、最終的に反応原液が

混合され塊状重合する状態になった反応液の2重量%以上、好ましくは5重量%以上、40重量%以下、好ましくは25重量%以下が用いられる。少なすぎると成形品の難燃性が不十分となり、多すぎると反応原液に十分に溶解しなかったり、分散が困難になったり、また、反応原液の粘度がRIM法に不適切なものとなることもある。

【0020】(ハロゲン活性種捕捉剤)本発明に用いられるハロゲン活性種捕捉剤は、ハロゲン含有難燃剤が過熱された時に発生するハロゲン化水素を中和する作用を有するものであり、その作用により、重合時の発熱を抑制する。ハロゲン活性種捕捉剤としては、用いるモノマーに可溶で、メタセシス重合阻害性が少ないものが好ましい。そのようなハロゲン活性種捕捉剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウムなどの無機系のもの、4価以上の多価アルコール、フェノール、ペンタエリスリトールなどの有機系のものが例示され、好ましくは水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ペンタエリスリトールなどが例示される。

【0021】ハロゲン活性種捕捉剤の使用量は、無機系のものでは、ハロゲン含有難燃剤100重量部に対して、300重量部以上、好ましくは500重量部以上、より好ましくは700重量部以上、2000重量部以下、好ましくは1500重量部以下、より好ましくは1000重量部以下である。有機系のものでは、ハロゲン含有難燃剤100重量部に対して、0.5重量部以上、好ましくは1重量部以上、より好ましくは2重量部以上、20重量部以下、好ましくは15重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。少なすぎると重合反応時の発熱の抑制が不十分であり、多すぎると、重合反応を阻害したり、成形に時間を要する。

【0022】(ハロゲン不含難燃剤)本発明においては、ハロゲン不含難燃剤をハロゲン含有難燃剤と併用してもよい。ただし、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムのように、ハロゲン活性種捕捉剤として用いることのできる難燃剤もあるが、本願発明においては、そのようなものは、難燃剤として扱わない。ハロゲン不含難燃剤としては、特に限定せずに、ハロゲン含有難燃剤と併用してもよい。例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、ホウ酸亜鉛などの無機化合物難燃剤；トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(モノクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリアリルホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド、テトラキス(2-クロロエチル)エチレンジホスフェート、赤リン系難燃剤などのリン系難燃剤；

などを併用することができる。中でも、難燃性を高くすることができる点で、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、赤リン系難燃剤が好ましい。なお、赤リン系難

燃剤は、赤リンを活性種として使用している難燃剤であり、赤リン粒子、赤リンをアルミニウムや樹脂でコートしたり、樹脂に練り込んだりしたものや、ポリリン酸アンモニウムなどが例示される。

【0023】RIM法によるノルボルネン系樹脂成形品にハロゲン不含難燃剤を単独で使用する場合、ハロゲン含有難燃剤に比べて反応原液に溶解、分散させるににくいものが多く、使用できる量が限られ、成形品に十分な難燃性を付与しにくい。しかし、ハロゲン含有難燃剤、ハロゲン活性種捕捉剤、およびハロゲン不含難燃剤を併用するRIM法によるノルボルネン系樹脂成形品の製造方法は、ハロゲン不含難燃剤の使用量も少なく、ハロゲン含有難燃剤の使用量も減らすことができるので、ハロゲン活性種捕捉剤の添加量が少なくても反応時の発熱を抑制しやすく、好ましい。

【0024】ハロゲン不含難燃剤の使用量は、ハロゲン含有難燃剤の量、難燃化の程度、反応原液への溶解性、反応原液の粘度変化を考慮して決定されるが、通常、最終的に反応原液が混合され塊状重合する状態になった反応液の1重量%以上、好ましくは2重量%以上、30重量%以下、好ましくは20重量%以下で用いられる。少なすぎると成形品の難燃性が不十分となり、多すぎると反応原液に十分に溶解しなかったり、分散が困難になったり、また、反応原液の粘度がRIM法に不適切なものとなることもある。

【0025】(その他の任意成分)所望により、酸化防止剤、充填剤、顔料、着色剤、発泡剤、増粘付与剤、エラストマー、ジシクロペンタジエン系熱重合樹脂およびその水添物など種々の添加剤を反応原液に配合することができそれにより得られるポリマーの特性を改質することができる。

【0026】また、反応原液の粘度調節の目的で反応原液にエラストマーを配合してもよい。用いられるエラストマーとしては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、およびこれらの水素化物などが例示される。これらのエラストマーを反応液に添加することにより、得られる成形品の耐衝撃性も向上する。

【0027】(反応原液)本発明で用いられる反応原液とは、ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒、活性剤、ハロゲン含有難燃剤、ハロゲン活性種捕捉剤、および任意成分のそれぞれの使用量を、全ての液を混合するとノルボルネン系モノマーが塊状重合するように2液以上に分けてそれぞれを混合したものであり、かつ1液のみではノルボルネン系モノマーの重合が起こらないようにした各液のことである。

【0028】例えば、ノルボルネン系モノマー、メタセ

シス触媒、ハロゲン活性種捕捉剤、および任意成分から成る液と、ノルボルネン系モノマー、活性剤、ハロゲン含有難燃剤、および任意成分から成る液は、それぞれそのままでは重合しない。2液に含まれる各成分の総量が本発明における各成分の使用量であれば、この2液はそれぞれ本発明で用いられる反応原液であり、両者を混合して金型内でノルボルネン系モノマーを塊状重合させることにより、本発明の成形品が得られる。

【0029】3液以上の反応原液の組み合わせを用いてもよいが、作業性のよいように、2液の反応原液の組み合わせを用いて塊状重合させることが好ましい。反応原液の混合後に、ノルボルネン系モノマー中にその他の成分が十分に拡散できるように、通常、どの反応原液にもノルボルネン系モノマーが含有されており、その他の成分は、ノルボルネン系モノマー中に溶解、または分散していることが好ましいが、ノルボルネン系モノマーが含有されていない反応原液があってもよい。また、ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒、活性剤の三者を一つの反応原液に含有させると塊状重合が開始するので、通常、メタセシス触媒と活性剤を一つの反応原液に含有させることはない。本発明で用いる反応原液の組み合わせにおいては、少なくとも一つの反応原液にハロゲン活性種捕捉剤が含有されている。ただし、活性剤とハロゲン活性種捕捉剤を一つの反応原液に含有させると両者が活性低下するので、両者を一つの反応原液に含有させないようにする必要がある。

【0030】反応原液の粘度は特に限定されないが、好ましくは50cps以上、より好ましくは100cps以上、好ましくは2000cps以下、より好ましくは1000cps以下にする。粘度が高すぎても、低すぎても、反応原液の混合、金型内への射出などが困難である。粘度が低い場合は、前述のようにエラストマーを添加することにより調整すればよいが、通常、少なくとも一つにはエラストマーが添加される。

【0031】2液から成る反応原液の組み合わせにおいては、操作性がよいことから一般に体積比1:1で混合させて用いるので、それに応じて最終的に反応原液が混合され塊状重合する状態になった反応液において各成分が所定の濃度になるように調整する。その各反応原液の成分構成の調整や粘度の調整が容易で、塊状重合の操作性をよくするために比重の差を小さくしやすいことなどから、ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒、及びハロゲン活性種捕捉剤を含有する反応原液と、ノルボルネン系モノマー、活性剤、ハロゲン含有難燃剤を含有する反応原液の組み合わせが好ましい。

【0032】なお、反応原液はメタセシス触媒などの失活を防ぐためなどの理由で、通常、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

【0033】(塊状重合)本発明においては、上記のように2液以上の反応原液を混合して、混合液を所定形状

の金型内で塊状重合して、成形品を得る。この時、ハロゲン含有難燃剤やハロゲン活性種捕捉剤がノルボルネン系モノマーに溶解、または分散した状態で塊状重合される。

【0034】反応原液を混合する方法としては、ミキシング・ヘッドで瞬間的に混合させる方法が一般的である。この場合、各反応原液を収めた容器は別々の流れの供給源となる。ミキシング・ヘッドとしては、衝突混合装置、ダイナミックミキサーやスタチックミキサーなどの低圧注入機などが使用できる。成形品のベタつきを抑制するなどの目的で、室温におけるポットライフが数分以下の混合液となる反応原液の組み合わせを用いる場合は、反応原液の混合から金型内への充填終了までの時間が長いと充填終了前に塊状重合が終了し、所定の形状の成形品が得られないことから衝突混合装置を用いることが好ましい。それに対し、室温におけるポットライフが1時間以上の混合液となる反応原液の組み合わせを用いる場合は、反応原液の混合後、予備加熱した金型中へ数回にわたって射出、あるいは注入してもよく、また、連続的に注入してもよいので、装置を小型化することができ、低圧で操作可能であり、大型や肉厚の成形品が製造でき、さらにガラス繊維などの充填剤の充填量が多い場合などでも注入スピードを遅くすることにより金型内に均一に反応液を充填させることが可能となる低圧注入機を用いることが好ましい。

【0035】本発明の製造方法によれば、塊状重合の際の反応熱の発生が10℃以上、通常、20～50℃低下するため、得られる成形品が炭化したり、劣化したりすることがなく、金型の冷却が不要となる。

【0036】(金型)金型の材質、大きさには、特に制限はない。金属製以外に、重合時の発熱に対して耐熱性を有する材料であれば、合成樹脂製のものなども使用できる。

【0037】(成形品)本発明の成形品は、大きさ、形状などは特に限定されず、所望の大きさ、形状にすることができる。なお、成形品中の各成分の濃度は、最終的に反応原液が混合され塊状重合する状態となった反応液での各成分の濃度自体である。

【0038】本発明の成形品は、樹脂が炭化したり劣化したりしていない上に、UL94による評価方法でHB以上、好ましくはV-1以上、より好ましくはV-0以上の難燃性を有する。

【0039】(態様)本発明の態様としては、

1. ノルボルネン系モノマーを金型内で塊状重合させた成形品においてハロゲン含有難燃剤およびハロゲン活性種捕捉剤が添加されていることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品、
2. 該ハロゲン含有難燃剤を2～40重量%含有している上記のノルボルネン系樹脂成形品、
3. 該ハロゲン含有難燃剤がハロゲン含有有機難燃剤で

ある上記のノルボルネン系樹脂成形品、

4. 該ハロゲン含有有機難燃剤が低分子ハロゲン含有有機化合物、ハロゲン化パラフィン、ハロゲン化エラストマー、ハロゲン化ポリスチレン、またはハロゲン化ポリオレフィンである上記のノルボルネン系樹脂成形品、

5. ハロゲン含有難燃剤がデカブロモジフェニルエーテル、または塩素化パラフィンである上記のノルボルネン系樹脂成形品、

6. 含有しているハロゲン含有難燃剤 100 重量部に対してハロゲン活性種捕捉剤を 300~2000 重量部含有している上記のノルボルネン系樹脂成形品、

7. 該ハロゲン活性種捕捉剤が水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、4 価以上の多価アルコール、フェノール、ペンタエリスリトールである上記のノルボルネン系樹脂成形品、

8. ハロゲン不含難燃剤を含有していることを特徴とする上記のノルボルネン系樹脂成形品、

9. ハロゲン不含難燃剤を 1~30 重量%含有している上記のノルボルネン系樹脂成形品、

10. 該ハロゲン不含難燃剤が無機化合物難燃剤、リン系難燃剤である上記のノルボルネン系樹脂成形品、

11. 該無機化合物難燃剤が三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、またはホウ酸亜鉛である上記のノルボルネン系樹脂成形品、

12. 該リン系難燃剤がトリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(モノクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリアリルホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド、テトラキス(2-クロロエチル)エチレン・ジホスフェート、赤リン系難燃剤である上記のノルボルネン系樹脂成形品、

13. UL94 による評価方法で HB 以上の難燃性を示す上記のノルボルネン系樹脂成形品、

14. ノルボルネン系モノマーを金型内で塊状重合させる成形品の製造方法において、ノルボルネン系モノマー中にハロゲン含有難燃剤およびハロゲン活性種捕捉剤が溶解、または分散した状態で塊状重合させることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

15. 複数の反応原液を混合して金型内に注入することを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

16. 該ハロゲン含有難燃剤が塊状重合する反応液中に 2~40 重量%含有されている上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

17. 該ハロゲン含有難燃剤がハロゲン含有有機難燃剤である上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

18. 該ハロゲン含有有機難燃剤が低分子ハロゲン含有有機化合物、ハロゲン化パラフィン、ハロゲン化エラストマー、ハロゲン化ポリスチレン、またはハロゲン化ポリオレフィンである上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

19. 該ハロゲン含有有機難燃剤がデカブロモジフェニルエーテル、または塩素化パラフィンである上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

20. 塊状重合する反応液中に含有されているハロゲン含有難燃剤 100 重量部に対して該ハロゲン活性種捕捉剤を 300~2000 重量部含有している上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

21. 該ハロゲン活性種捕捉剤が水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、4 価以上の多価アルコール、フェノール、ペンタエリスリトールである上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

22. 塊状重合する反応液中にハロゲン不含難燃剤を含有していることを特徴とする上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

23. 塊状重合する反応液中に該ハロゲン不含難燃剤を 1~30 重量%含有している上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

24. 該ハロゲン不含難燃剤が無機化合物難燃剤、リン系難燃剤である上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

25. 該無機化合物難燃剤が三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、またはホウ酸亜鉛である上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

26. 該リン系難燃剤がトリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(モノクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリアリルホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド、テトラキス(2-クロロエチル)エチレン・ジホスフェート、赤リン系難燃剤である上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

27. 使用する反応原液の粘度が 50 c p s ~ 2000 c p s である上記のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法、

28. ノルボルネン系モノマーを金型内で塊状重合させるのに用いられる反応原液の組み合わせにおいて、ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒、及びハロゲン活性種捕捉剤を含有する反応原液と、ノルボルネン系モノマー、活性剤、ハロゲン含有難燃剤を含有する反応原液とから成ることを特徴とする反応原液の組み合わせ、

29. 体積比 1:1 で混合することにより各成分が所定の濃度になるように調整された上記の反応原液の組み合わせ、

30. 各反応原液の粘度が 50~2000 c p s である上記の反応原液の組み合わせ、

31. 反応原液の少なくとも一つがエラストマー添加によって粘度が調整されたものである上記の反応原液の組み合わせ、

などが挙げられる。

【0040】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明に

ついてさらに具体的に説明する。なお、難燃性の評価はUL94により、また、RIM法による成形品は、厚さ3.0mmの25cm×25cmの板上のものを、金型温度70℃、2種類の反応原液の混合比は体積基準で1:1になるようにし、反応原液の混合物の金型への射出速度は60g/secになるように調製して得た。

【0041】参考例1

ジシクロペンタジエン90重量部と非対称型シクロペンタジエン三量体10重量部を混合し、さらに2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノールを1000ppmの濃度になるように添加して、モノマー組成物βを得た。

【0042】このモノマー組成物α100重量部にスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体（クインタック3421、日本ゼオン製）6.5重量部、ポリブタジエン（BR1220S、日本ゼオン製）1重量部を添加して、モノマー組成物αを得た。

【0043】モノマー組成物αにジエチルアルミクロライドを46mM、1,3-ジクロロ-2-プロパノールを46.9mMになるように添加して、反応原液aを調製した。

【0044】また、モノマー組成物βに、トリシドデシルアンモニウムモリブデートを10mMになるように添加して、反応原液bを調製した。

【0045】実施例1

モノマー組成物β100重量部にスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体（クインタック3421）10.5重量部を溶解し、デカブロモジフェニルエーテル（フレームカット110R、東ソー製、Br含有率83%）12重量部を添加し、ジエチルアルミクロライドを46mM、1,3-ジクロロ-2-プロパノールを46.9mMになるように添加して、反応原液Aを調製した。また、モノマー組成物β100重量部にスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体（クインタック3421）4.5重量部を溶解し、トリシドデシルアンモニウムモリブデートを10mMになるように添加し反応原液bを調製した。この反応原液b100重量部に水酸化アルミニウム（ハイジライトH-34、昭和電工製）100重量部、および表面をフェノール系樹脂でコートした赤リン粒子（ノーバレット120UFA、燐化学工業製、平均粒径15μm）5重量部を添加して反応原液Bを得た。反応原液Aの粘度は680cps、比重は1.06、反応原液Bの粘度は670cps、比重は1.76であった。

【0046】反応原液Aおよび反応原液Bを用いてRIM法による成形品を得た。反応時の金型温度の上昇は177℃までであり、成形品の炭化などは認められず、難燃性の評価はV-0であった。

*

*【0047】実施例2

反応原液a100重量部に塩素化パラフィン（エンパラ70、味の素製、塩素含有量69~74重量%）20重量部を添加して反応原液Aを得た。また、反応原液b100重量部に水酸化アルミニウム（ハイジライトH-34、昭和電工製）150重量部を添加して反応原液Bを得た。反応原液Aの粘度は410cps、比重は1.06、反応原液Bの粘度は308cps、比重は1.85であった。

【0048】反応原液Aおよび反応原液Bを用いてRIM法による成形品を得た。反応時の金型温度の上昇は170℃までであり、成形品の炭化などは認められず、難燃性の評価はHBであった。

【0049】実施例3

水酸化アルミニウムを150重量部の代わりに125重量部にする以外は実施例2と同様に処理した。反応時の金型温度の上昇は175℃までであり、成形品の炭化などは認められず、難燃性の評価はHBであった。なお、反応原液Aの粘度は410cps、比重は1.06、反応原液Bの粘度は150cps、比重は1.78であった。

【0050】実施例4

水酸化アルミニウムを150重量部の代わりに100重量部にする以外は実施例2と同様に処理した。反応時の金型温度の上昇は180℃までであり、成形品の炭化などは認められず、難燃性の評価はHBであった。なお、反応原液Aの粘度は410cps、比重は1.06、反応原液Bの粘度は74cps、比重は1.71であった。

【0051】比較例1

反応原液Aとして反応原液aを、反応原液Bとして反応原液bを用いる以外は実施例1と同様に処理した。反応時の金型温度は210℃まで上昇し、成形品の炭化などは認められず、難燃性の評価はHF-2のレベルより低かった。なお、反応原液Aの粘度は300cps、比重は1.02、反応原液Bの粘度は308cps、比重は1.85であった。

【0052】比較例2

反応原液Bとして反応原液bを用いる以外は実施例1と同様に処理した。反応時に金型温度が260℃まで上昇する異常な発熱が認められ、成形品が炭化した。難燃性の評価はHF-1であった。なお、反応原液Aの粘度は300cps、比重は1.02、反応原液Bの粘度は306cps、比重は1.01であった。

【0053】

【発明の効果】本発明の反応原液を用いた本発明の製造方法においては、塊状重合の際の発熱が抑制され、得られた本発明の成形品は十分な難燃性を示す。